

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

65/68 (C) Derwent- image

AN - 1995-128395 [17]

XA - C1995-059171

TI - **Hydrophilic polyurethane resin**, useful for preparing water paints, printing inks etc. - is prepd. by reacting alkylene oxide adduct(s), pref. e.g. poly(oxyethylene)mono(m)ethyl ether glycidol adducts, with organic diisocyanate(s)

DC - A25 A81 A82 F06 G02 G03

PA - (TOXW) TOYO INK MFG CO

NP - 1

NC - 1

PN - JP07053661 A 19950228 DW1995-17 C08G-018/48 7p *

AP: 1993JP-0199549 19930811

PR - 1993JP-0199549 19930811

AB, - JP07053661 A

A hydrophilic polyurethane resin (I) prepared by reaction of alkylene oxide adduct(s) of formula $X-(OC_2H_4)_m-(O-Y)_n-OCH_2CH(OH)CH_2OH$ (II) with organic diisocyanate(s) (III) is new. In (II), X = 1-4C hydrocarbon residue; Y = 3-8C bivalent hydrocarbon residue; m = integer of 1-100; and n = positive integer of m or less.

- Also claimed are (1) a hydrophilic polyurethane resin (IV) prepared by reaction of (III) with (II) and active hydrogen contg. cpd(s). (V) which has carboxyl and/or tert. amino gp(s); and (2) an aqueous resin compsn. (VI) comprising (I) and/or (IV) as essential component(s).

- Pref. (II) is e.g. poly(oxyethylene) mono(m)ethyl ether glycidol adduct(s), poly(oxyethylene/oxypropylene/oxybutylene) monobutyl ether glycidol adduct(s) etc. Pref. (III) is e.g. tolylene diisocyanates, hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate etc. Pref. (V) is e.g. dimethylolpropionic acid, amino acids, dimethylethanolamine etc.

- USE - (I) and (IV) are useful as essential component(s) of (VI). (VI) is useful as material for preparation of coating materials, printing inks, adhesives, fibre treating agents, surface treating agents, etc.

- ADVANTAGE - (VI) gives water paint, printing ink, etc. having good storage stability and pigment dispersion stability. Coating material, printing ink etc. derived from (VI) gives cured product having good adhesion to substrate and water repellency. (Dwg.0/0)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-53661

(43)公開日 平成7年(1995)2月28日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 0 8 G 18/48 | N D Z | | | |
| C 0 8 L 75/04 | N F X | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

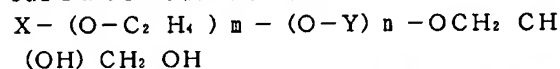
| | | | |
|----------|-----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平5-199549 | (71)出願人 | 000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号 |
| (22)出願日 | 平成5年(1993)8月11日 | (72)発明者 | 井出 和彦 東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 三保谷 隆 東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内 |

(54)【発明の名称】 水性ポリウレタン及びそれを含有する水性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】本発明は、貯蔵安定性、耐水性、基材への密着性、顔料分散性に優れた水性ポリウレタンの提供を目的とする。

【構成】下記一般式で示されるアルキレンオキサイド付加重合体(A)と、有機ジイソシアネート化合物(B)とを反応させてなる水性ポリウレタン。



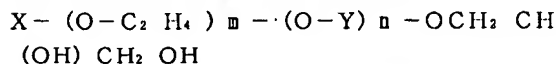
(式中、Xは炭素数が1~4の炭化水素基を、Yは炭素数が3~8の炭化水素基を表し、mは1~100の整数を、nはm以下の負ではない整数を表す。)

【効果】本発明の水性ポリウレタンは、従来のポリウレタン水性分散物では適用できなかった各種、広範囲の用途、すなわち印刷インキ、塗料、接着剤、繊維処理剤、表面処理剤、樹脂系あるいは水系重合反応の乳化剤などに使用できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式で示されるアルキレンオキサイド付加重合体(A)と、有機ジイソシアネート化合物(B)とを反応させてなる水性ポリウレタン。



(式中、Xは炭素数が1~4の炭化水素基を、Yは炭素数が3~8の炭化水素基を表し、mは1~100の整数を、nはm以下の負ではない整数を表す。)

【請求項2】 アルキレンオキサイド付加重合体(A)と、有機ジイソシアネート化合物(B)と、イソシアネート基と反応性の2個以下の活性水素およびカルボキシル基または三級アミノ基を有する化合物(C)とを反応させてなる水性ポリウレタンにおいて、(C)の分子内にカルボキシル基が存在する場合には分子内に共存する活性水素がイソシアネート基に対してカルボキシル基よりも反応性であることを特徴とする請求項1記載の水性ポリウレタン。

【請求項3】 請求項1または2記載の水性ポリウレタンを必須成分として含有してなる水性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塗料、印刷インキ、接着剤、繊維処理剤、表面処理剤等の構成樹脂として、あるいは高分子乳化剤として有用な水性ポリウレタン、ならびに前記ポリウレタンを必須の樹脂成分として含有してなる水性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、貯蔵安定性、耐水性、基材への密着性、顔料分散性に優れた水性ポリウレタン、ならびにこれを含有してなる水性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、塗料、印刷インキ、接着剤等においては、塗装・印刷等の加工時の適応性を確保するために有機溶剤等に樹脂成分等を溶解せしめるのが普通であった。しかし、近年、労働作業環境、地球環境保全等の見地から、塗料、印刷インキ等の水性化が急務となっている。一方、ポリウレタン樹脂は、塗料、印刷インキ等を初めとして様々な分野において用いられていが、このような社会環境の中で水性ポリウレタン樹脂を塗料、インキ等に用いる試みも盛んに行なわれている。一般に、ポリウレタン樹脂を水性化する場合には、カルボキシル基や三級アミノ基等で代表されるイオン性基を樹脂分子内に導入し、それらを揮発性の塩基や酸により中和し塩とする事で親水性を付与している。この場合、樹脂内のイオン性基の濃度、中和度、樹脂骨格の親水性等により分散型若しくは溶解型の形態をとる。

【0003】水性ポリウレタン樹脂を得ようとする場合、イオン性官能基単独で水性化しようとするが、基材への密着性や顔料分散性は比較的良好であるが、貯蔵安定性や耐水性が悪いなどの欠点があるため、非イオン性官

2

能基単独あるいはイオン性官能基と併用してこれらの欠点を補う方法が提案されている。例えば、ポリエチレングリコールまたはポリエチレングリコールモノアルキルエーテルを有機ジイソシアネートと反応させ主鎖中または連鎖末端にポリオキシエチレン単位を導入する方法は従来より知られている。この方法によって得られる水性ポリウレタンは、貯蔵安定性や耐水性は良いが、基材への密着性や顔料分散性が不十分であり、満足な性能が得られない欠点があった。

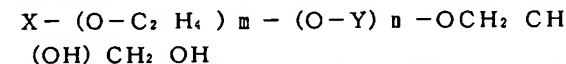
【0004】また、特開平1-104612号公報や特開平1-104613号公報には、側鎖にポリオキシエチレン鎖を導入する方法が開示されている。具体的には、1モルの有機ジイソシアネートと大体1モルのポリエチレングリコールモノエーテルとを反応させ、次いで大体1モルのジアルカノールアミンとを反応させることによって得られる生成物をさらに有機ジイソシアネートと反応させて側鎖への導入を行っている。しかし、この方法によって得られるポリウレタンの水性分散物は、中間物の合成時に未反応の有機ジイソシアネートが残留するので、増粘による流動性の低下や場合によってはポリウレタンがゲル化するなどの欠点を有していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、前記した水性ポリウレタン樹脂の欠点を改善すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のアルキレンオキサイド付加重合体をジイソシアネート化合物と反応させることにより、貯蔵安定性、耐水性、基材への密着性、顔料分散性に優れた水分散化若しくは水溶化可能なポリウレタンが得られることを見出し、本発明に至った。さらに、該ポリウレタンを必須成分として含有してなる水性分散物が前述した諸特性を満足することを見出した。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式で示されるアルキレンオキサイド付加重合体(A)と、有機ジイソシアネート化合物(B)とを反応させてなる水性ポリウレタンおよび該ポリウレタンを含有してなる水性樹脂組成物を提供する。さらに、アルキレンオキサイド付加重合体(A)と、有機ジイソシアネート化合物(B)と、イソシアネート基と反応性の2個以下の活性水素およびカルボキシル基または三級アミノ基を有する化合物(C)を反応させてなる水性ポリウレタンにおいて、(C)の分子内にカルボキシル基が存在する場合には分子内に共存する活性水素がイソシアネート基に対してカルボキシル基よりも反応性であることを必須とする水性ポリウレタンおよび該ポリウレタンを含有してなる水性樹脂組成物を提供する。



(式中、Xは炭素数が1~4の炭化水素基を、Yは炭素数が3~8の炭化水素基を表し、mは1~100の整数

3

を、 n は m 以下の負ではない整数を表す。)

【0007】上記一般式中、 X で表される炭化水素基の炭素数が5以上であると、得られるポリウレタンの親水性、基材への密着性等が損なわれる場合があり好ましくない。また、式中($O-C_2H_4$)で示されるオキシエチレン繰返し単位の数 m は、1~100の範囲でなければならない。 n が100を超えると、得られるポリウレタンの耐水性、機械的特性等を損なう場合があり好ましくない。また、 Y で表される炭化水素基の炭素数が9以上になると得られるポリウレタンの親水性、機械的特性等に支障をきたす場合があり好ましくない。(O-Y)繰返し単位の数 n は、 m を超えない様にすることが必要である。 n が m を超えると、得られるポリウレタンの親水性が不十分になる場合があり好ましくない。

【0008】なお、($O-C_2H_4$)及び(O-Y)繰返し単位は便宜上、式で示したように記述したが、必ずしもブロック性を持って分布している必要はない。アルキレンオキサイド付加重合体(A)の具体例としては、ポリ(オキシエチレン)モノメチルエーテルのグリシドール付加物、ポリ(オキシエチレン)モノエチルグリシジルエーテルの水和物、ポリ(オキシエチレン/オキシプロピレン/オキシブチレン)モノブチルエーテルのグリシドール付加物等が挙げられる。

【0009】有機ジイソシアネート化合物(B)としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジメリールジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート類、あるいはこれらとグリコール類またはジアミン類との両末端イソシアネートアダクト体等が挙げられ、これら従来公知の有機ジイソシアネートは、単独あるいは2種類以上の混合物として用いることができる。

【0010】また、本発明の水性ポリウレタンは、その側鎖にエチレンオキサイド付加物を主体とする親水性連鎖を有するため良好な水溶性、水分散性を有するが、さらに親水性を向上させるため、前述したポリアルキレンオキサイド付加重合体(A)以外の、イソシアネート基と反応性の2個以下の活性水素およびカルボキシル基または三級アミノ基を有する化合物(C)を樹脂分子内に含有させることができる。活性水素化合物(C)は、その分子内にカルボキシル基を有する場合には分子内に共存する活性水素がイソシアネート基に対してカルボキシル基より反応性である必要がある。該活性水素がイソシアネート基に対してカルボキシル基よりも反応性に劣ると、得られるポリウレタン樹脂中にカルボキシル基が導入されず、水性ポリウレタンの使用方法によっては期待する親水性が得られない場合がある。

4

【0011】イソシアネート基と反応性の2個以下の活性水素およびカルボキシル基を有する化合物としては、ジメチロールプロピオン酸、アミノ酸並びにそれらのオキシャルキル化生成物及びポリエステル化生成物、ジアミノカルボン酸、ジメチルエタノールアミン等が挙げられる。イソシアネート基と反応性の2個以下の活性水素および三級アミノ基を有する化合物としては、メチルジエタノールアミン、エチルジエタノールアミン等を挙げることができる。これらは、単独あるいは2種類以上の混合物として用いることができる。

【0012】また、本発明の水性ポリウレタンは、必要に応じて上記した(A)、(C)以外の、イソシアネート基と反応性の2個以下の活性水素を有する化合物を併用して得ることもできる。このような化合物としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ブテンジオール、メチル-1,5-ペンタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの低分子量ジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン-ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコールや公知のポリエステルポリオール、5-スルホイソフタル酸ナトリウム単位を含有するポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、キシリレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、フェニレンジアミンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの化合物は、得られるべきポリウレタンの諸特性並びに使用用途に応じて適宜選択して用いることができる。

【0013】本発明の水性ポリウレタンは、上記(A)、(B)及び(C)成分を従来公知のポリウレタンの合成手法に準じて反応させることにより得られる。すなわち、全成分を一括仕込みで反応させるワンショット法や末端イソシアネートプレポリマーを生成した後に、鎖延長剤で高分子量化するプレポリマー法が利用できる。特に好ましいのは後者の方法である。プレポリマー法では、ポリアルキレンオキサイド付加重合体(A)とそれ以外の活性水素化合物(C)とを過剰量の有機ジイソシアネート(B)と従来公知の方法に従って室温~140℃、好ましくは40~100℃で反応させ、末端イソシアネート基を有するプレポリマーを調製する。

【0014】プレポリマーの調製には、必要に応じて従来公知のウレタン化触媒、例えばジラウリン酸ジブチル錫、オクチル酸錫、トリエチルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、水酸化ナトリウム、ジエチル亜鉛テトラ

5

(n -ブトキシ) チタンなどを用いることができる。さらに前記プレポリマーの調製は無溶剤下でも行いうるが、反応の均一化や粘度調整のためにイソシアネート基に対して不活性な有機溶剤を使用することもできる。それらの有機溶媒の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ジオキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフランなどを挙げることができる。これらの有機溶剤は、ポリウレタンあるいは水性樹脂組成物中に残存しても支障がなければそのまま残すこともできるし、加熱操作や減圧操作などによって反応終了後に除去しても良い。

【0015】本発明の水性ポリウレタンは、前記イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーを活性水素を含有するいわゆる鎖延長剤で鎖延長することにより製造し得る。その際、鎖延長した後に従来公知の方法にて水に分散若しくは溶解し、さらに使用した有機溶剤を必要に応じて除去することもできるし、前記プレポリマーを水に分散させながらあるいは分散後に鎖延長剤で鎖延長することもできる。鎖延長に際しては、前記プレポリマー溶液を攪拌しながら水に加えるか、あるいはプレポリマー溶液に攪拌しながら水を加えても良い。これらの反応方法は、目的に応じて選択することができる。また、前記プレポリマー中にイオン性官能基、例えばカルボキシル基または三級アミノ基が存在する場合には、これらのイオン性官能基を適当な対イオンにより塩とすることができる。

【0016】鎖延長剤としては、エチレングリコール、ブタンジオールなどのポリオール、アミノアルコール、エチレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、ピペラジンなどの1級もしくは2級の脂肪族、脂環式、芳香族、アラールキル系もしくは複素環式のアミン特にジアミン、ヒドラジンまたはアジピン酸ビスヒドラジドなどのヒドラジン化合物、水などが単独でまたは2種以上混合して使用できる。

【0017】鎖延長剤の使用量は、プレポリマー中の遊離イソシアネート基1当量に対して0.7~1.1になる量が好ましい。この範囲外では、得られるポリウレタンの保存安定性や皮膜強度の低下、変着色などの悪影響が見られる。ただし、鎖延長剤が水の場合には、イソシアネートに対して大過剰になるので適用できない。鎖延長反応は、活性水素とイソシアネートの反応性に応じて、室温~95℃の範囲で行うことができる。特に鎖延長剤がアミンやヒドラジンの場合には、室温~50℃で行うことが好ましい。

【0018】本発明の水性ポリウレタンは、水分散化もしくは水溶化後そのまま使用することもできるが、通常は併用された各種有機溶剤を除去する目的で、加熱操作、減圧操作により、水と共に共沸除去する工程を採用するのが一般的である。本発明の水性ポリウレタンは、そのままでも木材、金属、ガラス、繊維、皮革、プラス

6

チックフィルム、発泡体などの任意の基材に、印刷、塗工、含浸、噴霧などの慣用の方法にて樹脂皮膜を形成できる。また、本発明の水性ポリウレタンは、樹脂系あるいは水系重合反応の乳化剤や、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ナイロン、ポリウレタン、皮革などの接着剤としても使用できる。

【0019】さらに、本発明の水性ポリウレタンは、他の慣用の成分、例えば有機溶剤、着色顔料、染料、磁性粉、充填剤、乳化剤、消泡剤、界面活性剤、分散助剤、増粘剤、熱安定剤、レベリング剤、クレーター防止剤、沈降防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤などや、他の水分散性あるいは水溶性樹脂成分を添加し、水性樹脂組成物として、印刷インキ、塗料、接着剤、繊維処理剤、表面処理剤などに適用することができる。他の水分散性あるいは水溶性樹脂成分としては、水性ポリエステル、水性アクリル樹脂、水性エポキシ樹脂、水性メラミン樹脂、アクリル水分散物、塩素化ポリプロピレン水分散物、セルロース系樹脂の水分散物などを挙げることができる。

【0020】また、通常の架橋剤を本発明の水性ポリウレタンと組み合わせることにより皮膜強度、耐薬品性に優れた硬化塗膜を形成することができる。例えば、本発明の水性ポリウレタンにカルボキシル基が導入されている場合には、ポリアジリジン化合物、ポリエポキシ化合物、ポリカルボジイミド化合物、金属キレート化合物、ポリオキサゾリン化合物、ポリイソシアネート、ブロック化ポリイソシアネート、部分的又は完全にエーテル化されたアミノ樹脂などが架橋剤として使用できる。また、本発明の水性ポリウレタンの末端にアミノ基またはヒドラジン基が導入されている場合には、ポリアセト酢酸エステルやポリカルボニル化合物を使用することができる。さらに、架橋剤の反応性官能基を本発明の樹脂単独あるいは2種以上の樹脂に導入し、両者の組合せによって架橋反応を行わせることもできる。これらの架橋反応は室温で生じることでもできるし、または加熱や公知の反応触媒の添加によって促進させることもできる。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明の技術思想を逸脱しない限り、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。例中、「部」とは「重量部」を「%」とは「重量%」をそれぞれ表す。

＜実施例 1＞温度計、攪拌装置、還流冷却管を備えた四ッロフラスコに、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（平均分子量1000）100部、水酸化カリウム 3部を入れ、120℃に加熱し減圧下脱水を行なう。その後、グリシドール 7.4部を徐々に添加し約3時間反応させ、冷却後、加えた水酸化カリウムを酢酸で中和し、生成した塩を濾過しアルキレンオキサイド付加重合体($m=22$, $n=0$)を得た。これにメチルエチルケトン 400部、ポリブチ

7

レンシアジベート (分子量2000)110部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気下で80℃に加熱する。温度が安定したら、イソホロンジイソシアネート62部を滴下し、80℃で3時間反応し、イソシアネート末端プレポリマー溶液を得た。さらに反応液の温度を30℃以下に冷却し、イソホロンジアミン23部とジブチルアミン 1部とメチルエチルケトン50部の混合液を1時間かけて滴下し、その後50℃まで昇温して鎖延長反応を終了した。次に水 800部とジメチルエタノールアミン10部の混合物を滴下してポリウレタンの水性分散体を得た。得られた水性分散体を減圧下60℃にて脱溶剤を行うことにより、側鎖にポリオキシエチレン単位を有するポリウレタン水分散体(a)を得た。ポリウレタン水分散体(a)の不揮発分は約40%であり、不揮発分中に約35%の側鎖型ポリアルキレンオキサイド単位を含有する。

【0022】<実施例 2>実施例1と同様にして得られたアルキレンオキサイド付加重合体(m=22, n=0)にメチルエチルケトン 400部、ポリブチレンシアジベート (分子量2000)200部、ジメチロールプロピオン酸 6.7部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気下で80℃に加熱する。温度が安定したら、イソホロンジイソシアネート85部を滴下し、80℃で3時間反応し、イソシアネート末端プレポリマー溶液を得た。さらに反応液の温度を30℃以下に冷却し、イソホロンジアミン21部とジメチルエタノールアミン 6部とメチルエチルケトン50部の混合液を1時間かけて滴下し、その後50℃まで昇温して鎖延長反応を終了した。次に水 750部を滴下してポリウレタンの乳濁液を得た。得られた乳濁液を減圧下60℃にて脱溶剤を行うことにより側鎖にポリオキシエチレン単位を有するポリウレタン水溶液(b)を得た。ポリウレタン水溶液(b)の不揮発分は約40%であり、不揮発分中に約25%の側鎖型ポリアルキレンオキサイド単位を含有する。

【0023】<実施例 3>耐圧反応容器に、エチレングリコールモノブチルエーテル20部、水酸化カリウム 1部を入れ 120℃に加熱し、減圧下、乾燥窒素ガスをわずかに流しながら脱水を行なう。その後、5気圧、120℃を維持しながらエチレンオキサイド50部を徐々に添加し、約30分反応させた後、エチレンオキサイド50部とプロピレンオキサイド 100部の混合物を徐々に添加し、更にその後、エチレンオキサイド50部を添加し、約2時間反応を行なった後、グリシドール12.5部を添加し更に2時間反応を行ない冷却後、添加した水酸化カリウムを酢酸で中和し、生成した塩を濾過してポリアルキレンオキサイド付加重合体(m=20, n=0)を得た。これにポリブチレンシアジベートグリコール (分子量約2000)200部、メチルジエタノールアミン21.5部、メチルエチルケトン 300部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気下で80℃に加熱する。温度が安定したらイソホロンジイソシアネート 150部を滴下した後、ジラウリン酸ジブチル錫 0.1部とメチルエチルケトン10部の溶解液を添加し、同温度で3時間反応

8

させイソシアネート末端プレポリマー溶液を得た。さらに反応液の温度を30℃以下に冷却し、イソホロンジアミン35部とジブチルアミン 5部、メチルエチルケトン50部の混合液を1時間かけて滴下し、その後50℃まで昇温して鎖延長反応を終了した。次に酢酸11部を添加した後、水1000部を滴下してポリウレタンの乳濁液を得た。得られた乳濁液を減圧下60℃にて脱溶剤を行うことにより、側鎖にポリアルキレンオキサイド単位を有するポリウレタン水溶液(c)を得た。ポリウレタン水溶液(c)の不揮発分は約40%であり、不揮発分中に約40%の側鎖型ポリアルキレンオキサイド単位を含有する。

【0024】<実施例 4>実施例1で得られたポリウレタン水分散体(a)250部に、エポキシ樹脂水性分散体(東都化成社製「アクアトート3525」不揮発分55%)50部を入れ、水性樹脂組成物(d)を得た。

【0025】<実施例 5>実施例1と同様の四ッロフラスコに、イソプロピルアルコール 150部を入れ、窒素気流下80℃に加熱する。滴下管よりスチレン30部、エチルアクリレート75部、2-ヒドロキシエチルアクリレート24部、アクリル酸21部及びアゾビスイソブチロニトリル3部の混合物を約2時間で滴下する。滴下終了後より1時間おきにアゾビスイソブチロニトリル 0.5部を3回添加し、更に1時間反応を行なう。その後、ジメチルエタノールアミン27部及びイオン交換水 600部を添加し、減圧下脱溶剤を行ない、不揮発分約40%のアクリル樹脂水溶液を得た。これに実施例2で得られたポリウレタン水溶液(b)750部を入れ、水性樹脂組成物(e)を得た。

【0026】<実施例 6>実施例3で得られたポリウレタン水溶液(c)250部に、水溶性メラミン樹脂(三井サイアミッド社製「サイメル-303」)25部を入れ、水性樹脂組成物(f)を得た。

【0027】<比較例 1>ポリブチレンシアジベートグリコール78.5部、ポリエチレングリコール45.0部、メチルエチルケトン90部を実施例1と同様の装置に仕込み、攪拌しながら窒素雰囲気下で80℃に加熱する。温度が安定したらイソホロンジイソシアネート20.6部を滴下した後、ジラウリン酸ジブチル錫 0.015部とメチルエチルケトン10部の溶解液を添加し、同温度で3時間反応させイソシアネート末端プレポリマー溶液を得た。さらに反応液の温度を30℃以下に冷却し、イソホロンジアミン 5.1部とジブチルアミン 0.8部、アセトン 200部の混合液を1時間かけて滴下し、その後50℃まで昇温して鎖延長反応を終了した。次に水 350部を滴下してポリウレタンの水性分散体を得た。得られた水性分散体を減圧下60℃にて脱溶剤を行うことにより、不揮発分30.3%の主鎖にポリオキシエチレン単位を30%有するポリウレタン水分散体(g)を得た。

【0028】<比較例 2>トリレンジイソシアネート(日本ポリウレタン工業社製「TDI-80」)34.8部とメチルエチルケトン14.6部を実施例1と同様の装置に仕込

み、攪拌しながら窒素雰囲気下で60℃に加熱し、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（エチレンオキシド単位平均約45個含有）402.4部をメチルエチルケトン100部にあらかじめ溶解した溶液を1時間かけて滴下した。反応温度80℃で3時間反応させた後、ジエタノールアミン10.5部を滴下した。さらに同温度で1時間反応させて冷却し、不揮発分80.1%のポリオキシエチレン単位を有するジオール溶液を得た。次にポリブチレンアジベートグリコール72.7部、前記ジオール溶液65.1部、メチルエチルケトン77部を実施例1と同様の装置に仕込み、攪拌しながら窒素雰囲気下で80℃に加熱する。温度が安定したらイソホロンジイソシアネート19.7部を滴下した後、ジラウリン酸ジブチル錫0.015部とメチルエチルケトン10部の溶解液を添加し、同温度で3時間反応させイソシアネート末端プレポリマー溶液を得た。さらに反応液の温度を30℃以下に冷却し、イソホロンジアミン4.9部とジブチルアミン0.8部、アセトン200部の混合液を1時間かけて滴下し、その後50℃まで昇温して鎖延長反応を終了した。次に水350部を滴下してポリウレタンの水性分散体を得た。得られた水性分散体を減圧下60℃にて脱溶剤を行うことにより不揮発分30.3%の、ポリオキシエチレン単位を30%有するポリウレタン水分分散体(h)を得たが、不溶性の沈殿が見られた。これは、前記ジオール溶液中に含まれる副生成物であるトリレンジイソシアネートに対しジエタノールアミン2モル当量の付加物の混入によるゲル化と推定される。従ってこの方法では安定な水分分散体は得られなかった。

【0029】＜比較例3＞ポリブチレンアジベートグリコール78.9部、ポリエチレングリコール7.5部、ジメチロールプロピオン酸10.8部、メチルエチルケトン90部を実施例1と同様の装置に仕込み、攪拌しながら窒素雰囲気下で80℃に加熱する。温度が安定したらイソホロンジイソシアネート41.1部を滴下した後、ジラウリン酸ジブチル錫0.015部とメチルエチルケトン10部の溶解液を添加し、同温度で3時間反応させイソシアネート末端プレポリマー溶液を得た。さらに反応液の温度を30℃以下に冷却し、イソホロンジアミン10.2部とジブチルアミン1.6部、アセトン200部の混合液を1時間かけて滴下し、その後50℃まで昇温して鎖延長反応を終了した。次に25%アンモニア水4.6部と水345部の混合液を滴下してポリウレタンの乳濁液を得た。得られた乳濁液を減圧下60℃で脱溶剤を行うことにより、不揮発分30.3%の主鎖にポリオキシエチレン単位を5%有するポリウレタン水溶液(i)を得た。

【0030】＜比較例4＞比較例3でポリウレタン水溶液(i)300部に水性メラミン樹脂「サイメル-303」25部を入れ、水性樹脂組成物(j)を得た。

【0031】＜比較例5＞耐圧反応容器に、n-ブタノール50部、水酸化カリウム1部を入れ120℃に加熱し、減圧下、乾燥窒素ガスをわずかに流しながら脱水を

行なう。その後、5気圧、120℃を維持しながらエチレンオキシド150部とプロピレンオキシド400部の混合物を徐々に添加し、約2時間反応を行なった後、グリシドール50部を添加し更に2時間反応を行ない冷却後、添加した水酸化カリウムを酢酸で中和し、生成した塩を濾過してポリアルキレンオキシド付加重合体(m=5, n=10)を得た。これにジメチロールプロピオン酸30部とメチルエチルケトン100部の混合物を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気下で80℃に加熱する。温度が安定したらイソホロンジイソシアネート250部を滴下した後、ジラウリン酸ジブチル錫0.1部とメチルエチルケトン10部の溶解液を添加し、同温度で3時間反応させイソシアネート末端プレポリマー溶液を得た。さらに反応液の温度を30℃以下に冷却し、イソホロンジアミン20部とジブチルアミン3部、メチルエチルケトン50部の混合液を1時間かけて滴下し、その後50℃まで昇温して鎖延長反応を終了した。次にジメチルエタノールアミン20部を添加した後、水1000部を滴下し、減圧下60℃にて脱溶剤を行ったが、ポリアルキレンオキシド単位を有するポリウレタンは分離沈澱し、安定な水分分散体は得られなかった。

【0032】＜比較例6＞耐圧反応容器に、ラウリルアルコール100部、水酸化カリウム5部を入れ120℃に加熱し、減圧下、乾燥窒素ガスをわずかに流しながら脱水を行なう。その後、5気圧、120℃を維持しながらエチレンオキシド400部を徐々に添加し、約1時間反応させた後プロピレンオキシド340部を徐々に添加し、約2時間反応を行なった後、グリシドール44部を添加し更に2時間反応を行ない冷却後、添加した水酸化カリウムを酢酸で中和し、生成した塩を濾過してポリアルキレンオキシド付加重合体(m=17, n=11)を得た。これにジメチロールプロピオン酸40部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気下で80℃に加熱する。温度が安定したらイソホロンジイソシアネートの250部とメチルエチルケトン100部の混合物を滴下した後、ジラウリン酸ジブチル錫0.1部とメチルエチルケトン10部の溶解液を添加し、同温度で3時間反応させイソシアネート末端プレポリマー溶液を得た。さらに反応液の温度を30℃以下に冷却し、イソホロンジアミン20部とジブチルアミン5部、メチルエチルケトン50部の混合液を1時間かけて滴下し、その後50℃まで昇温して鎖延長反応を終了した。次にジメチルエタノールアミン27部を添加した後、水1000部を滴下し、減圧下60℃にて脱溶剤を行ったが、ポリアルキレンオキシド単位を有するポリウレタンは分離沈澱し、安定な水分分散体は得られなかった。

【0033】実施例1～3及び比較例1～3において得られたポリウレタン水性分散体若しくはポリウレタン水溶液、実施例4～6及び比較例4において得られた水性樹脂組成物の外観と貯蔵安定性を評価した結果を表1に示す。貯蔵安定性は、40℃で2週間保存後の外観や粘度の変化を目視により評価した(○;変化なし、×;変化

あり)。また、それぞれを不揮発分が30%となるように水で希釈し、亜鉛メッキ鋼板に乾燥塗膜厚が $10\mu\text{m}$ となるようにパーコータを用いて塗装し、 150°C において5分間熱処理を行って得た試験体について、密着性を評価した結果を表1に示す。密着性は、基盤目セロテープ剥離試験を行い、 $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ の100個の基盤目の内、セロ*

*テープ剥離後も皮膜が剥離せずに残ったマス目数で表示した。表1に示すように、本発明の水性ポリウレタンならびにそれを含有する水性樹脂組成物は、貯蔵安定性に優れ、なおかつ密着性に優れている。

【0034】

【表1】

| | 外観 | 貯蔵安定性 | 密着性 |
|------|-------|-------|---------|
| 実施例1 | 乳化状態 | ○ | 100/100 |
| 実施例2 | 透明 | ○ | 100/100 |
| 実施例3 | 透明 | ○ | 100/100 |
| 実施例4 | 乳化状態 | ○ | 100/100 |
| 実施例5 | 透明 | ○ | 100/100 |
| 実施例6 | 透明 | ○ | 100/100 |
| 比較例1 | 半透明 | ○ | 20/100 |
| 比較例2 | 沈殿物有り | × | - |
| 比較例3 | 透明 | ○ | 50/100 |
| 比較例4 | 透明 | ○ | 20/100 |

【0035】

【発明の効果】本発明の水性ポリウレタン及びそれを必須成分として含有してなる水性樹脂組成物は、貯蔵安定性、基材への密着性等に優れるため、従来のポリウレタ

ン水性分散物では適用できなかった各種、広範囲の用途、すなわち印刷インキ、塗料、接着剤、繊維処理剤、表面処理剤、樹脂系あるいは水系重合反応の乳化剤などに使用することができる。